

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-246001

(43)Date of publication of application : 24.09.1996

(51)Int.Cl.

B22F 1/00

B22F 9/28

C22C 19/03

(21)Application number : 07-050905

(71)Applicant : KAWASAKI STEEL CORP
KAWATETSU MINING CO LTD

(22)Date of filing : 10.03.1995

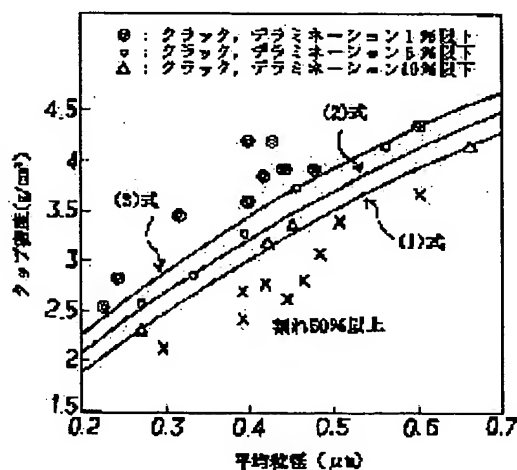
(72)Inventor : ISHIKAWA HIROYUKI
OTSUKA KENICHI
OGASAWARA SHUETSU
HAMADA HISAO

(54) NICKEL SUPERFINE POWDER FOR MULTILAYER CERAMIC CAPACITOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a nickel powder as a low-resistance electrode material which is hardly cracked or released in the process for producing a ceramic capacitor.

CONSTITUTION: This nickel superfine powder for a multilayer ceramic capacitor has 0.1-1.0 μ m average grain diameter and has a tap density satisfying the conditions expressed by expression 1. The geometrical standard deviation of the grain size is preferably controlled to ≤ 2.0 and the average crystallite diameter to ≥ 0.2 times the average grain diameter. The nickel superfine powder is more preferably produced by hydrogen reduction in the phase of nickel chloride vapor. In this case, tap density $\geq -2.5 \times (\text{average grain diameter})^3 + 7.0 \times (\text{average grain diameter}) + 0.6$ as shown in expression 1.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.06.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3197454

[Date of registration] 08.06.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-246001

(43)公開日 平成8年(1996)9月24日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 2 F 1/00			B 2 2 F 1/00	M
	9/28		9/28	Z
C 2 2 C 19/03			C 2 2 C 19/03	Z

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平7-50905

(22)出願日 平成7年(1995)3月10日

(71)出願人 000001258

川崎製鉄株式会社

兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

(71)出願人 000200301

川鉄鉱業株式会社

東京都港区芝公園2丁目4番1号

(72)発明者 石川 博之

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内

(74)代理人 弁理士 小林 英一

最終頁に続く

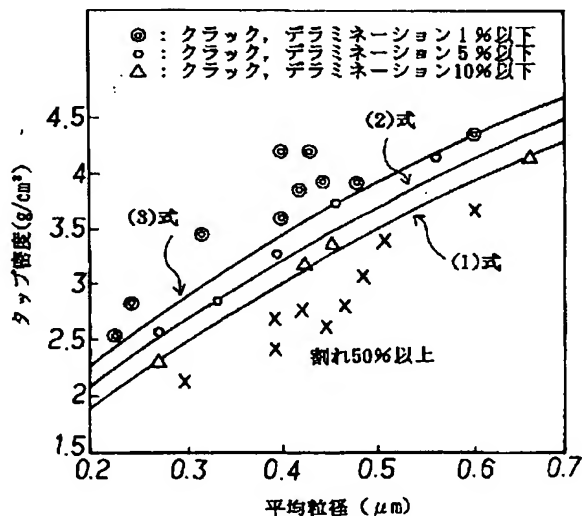
(54)【発明の名称】 積層セラミックコンデンサー用ニッケル超微粉

(57)【要約】

【目的】 磁器コンデンサー製造工程におけるクラックや剥離が発生しにくい、低抵抗な電極材料としてのニッケル粉を提供することを目的とする。

【構成】 平均粒径が $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ で、かつタップ密度が(1)式で表される条件を満足する積層セラミックコンデンサー用ニッケル超微粉であり、望ましくは、粒度分布の幾何標準偏差が2.0以下、かつ平均結晶子径が平均粒径の0.2倍以上であり、さらに望ましくは、前記積層セラミックコンデンサー用ニッケル超微粉は塩化ニッケル蒸気の気相水素還元方法によって製造されたものである。

タップ密度 $\geq -2.5 \times (\text{平均粒径})^2 + 7.0 \times (\text{平均粒径}) + 0.6$ ……(1)式



1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒径が 0.1~ 1.0 μ m で、かつタップ

* プ密度が(1)式で表される条件を満足する積層セラミックコンデンサー用ニッケル超微粉。

$$\text{タップ密度} \geq -2.5 \times (\text{平均粒径})^2 + 7.0 \times (\text{平均粒径}) + 0.6 \dots$$

(1)式

【請求項2】 粒度分布の幾何標準偏差が 2.0以下、かつ平均結晶子径が平均粒径の 0.2倍以上であることを特徴とする請求項1記載の積層セラミックコンデンサー用ニッケル超微粉。

【請求項3】 塩化ニッケル蒸気の気相水素還元方法によって製造されたことを特徴とする請求項1または2記載の積層セラミックコンデンサー用ニッケル超微粉。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、積層セラミックコンデンサーの内部電極にも用いられるニッケル超微粉に関するものである。

【0002】

【従来の技術】積層セラミックスコンデンサーは、セラミックス誘電体と内部電極とを交互に層状に重ねて圧着し、これを焼成して一体化したものであり、近年電子部品として急速に成長している。この積層セラミックスコンデンサーの内部電極としては卑金属であるニッケルが用いられつつある。

【0003】特開平1-136910号公報には、純度99%以上、粒径 0.1~ 0.3 μ m のニッケル粉を湿式法で製造する方法が開示されているが、実際にペーストを試作して電子部品の電極に使用したという記述はない。しかしながら、本発明者らの調査では、従来の湿式法によるニッケル粉をペーストにして積層セラミックコンデンサーの電極とする場合、焼成時に体積変化が大きくデラミネーションやクラックの発生が多発しやすいことが判明した。これは、ニッケル粉の製造温度が低温 (< 100℃) のため結晶が大きく成長しないこと(微細な1次粒子の※

$$\text{タップ密度} \geq -2.5 \times (\text{平均粒径})^2 + 7.0 \times (\text{平均粒径}) + 0.6 \dots$$

(1)式

なお、前記した塩化ニッケル蒸気の気相水素還元方法は、蒸発するばを有する蒸発部と、この蒸発部から不活性ガスで搬送される塩化ニッケル蒸気と供給された水素とを所定の温度で接触させる反応部と、反応部からの発生ニッケル粉を含む反応ガスを間接冷却する冷却部とを、連続配置した反応器を用いるのが望ましい。

【0009】

【作用】本発明者らが種々のニッケル粉について実験した結果、積層セラミックコンデンサー製造工程におけるクラックや剥離の発生しにくい低抵抗な電極材料として、ニッケル微粉に要求される特性は次のとおりであった。まず、平均粒径が 0.1~ 1.0 μ m の範囲に限定される。平均粒径が 0.1 μ m 未満では、積層セラミックス★

※集合体)により過焼結が発生しやすいため、あるいは焼成時に酸化膨張するためと考えられる。

【0004】また、特開昭64-80007号公報には、平均粒径 1.0 μ m、純度99.9%のニッケル粉末を用いた磁器コンデンサー用電極ペーストが開示されており、焼成時のクラックや剥離を防止することを目的として、ペーストに炭化物粉末を添加することが示されている。しかしながら、クラックの発生等に及ぼすニッケル粉自体の特性の影響については示されていない。

【0005】焼成時のクラックや剥離の発生を防止することが積層セラミックコンデンサー製造に要求される重要な技術であり、クラックや剥離が発生しにくい、低抵抗な電極材料としてのニッケル粉の開発が望まれていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来技術の問題点に鑑み、積層セラミックコンデンサー製造工程におけるクラックや剥離が発生しにくい、低抵抗な電極材料としてのニッケル粉を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、平均粒径が 0.1~ 1.0 μ m で、かつタップ密度が(1)式で表される条件を満足する積層セラミックコンデンサー用ニッケル超微粉であり、その粒度分布の幾何標準偏差が 2.0以下、かつ平均結晶子径が平均粒径の 0.2倍以上であるのが望ましく、さらには塩化ニッケル蒸気の気相水素還元方法によって製造されるのが望ましい。

【0008】

★コンデンサー焼成時にニッケル層が過焼結により収縮しポーラスなものとなって電気抵抗が高くなり、あるいはデラミネーションやクラックが発生するので望ましくない。一方、1.0 μ m 超では、積層セラミックスコンデンサーの電極層の薄層化が困難なばかりでなく、表面の凹凸が大きくなりクラックの原因となる。なお、平均粒径は電子顕微鏡写真を画像解析して求めた個数基準の粒度分布における50%粒子径(d50)である。

【0010】次に、粉末の充填性を示す指標であるタップ密度が(1)式で表される条件を満足することが、積層セラミックコンデンサー焼成時にデラミネーションやクラックを防止し電極の低抵抗化、長寿命化の必須条件であることがわかった。

$$\text{タップ密度} \geq -2.5 \times (\text{平均粒径})^2 + 7.0 \times (\text{平均粒径}) + 0.6 \dots$$

(1)式

なお、タップ密度は、ホソカワミクロン（株）製パウダーテスター（カップ容量100ml、50φ×51mm）により、タップリフト18mm、タッピング回数180回の条件で測定した値である。

【0011】図1はセラミックスグリーンシートに電極材を印刷して焼成試験したときのクラック、デラミネーション発生率を、タップ密度と平均粒径との関係で示し*

$$\text{タップ密度} \geq -2.5 \times (\text{平均粒径})^2 + 7.0 \times (\text{平均粒径}) + 0.8 \dots$$

(2)式

さらには、タップ密度が(3)式を満たすのがより好ましく、クラック、デラミネーション発生率は1%以下と※

$$\text{タップ密度} \geq -2.5 \times (\text{平均粒径})^2 + 7.0 \times (\text{平均粒径}) + 1.0 \dots$$

(3)式

さらに、粒度分布の幾何標準偏差が2.0以下、かつ平均結晶子径が平均粒径の0.2倍以上であることが好ましい。粒度分布の幾何標準偏差が2.0を超えると粗大な粒子が混入するので、膜厚が不均一となってクラックの原因となり好ましくない。結晶子径は結晶性を意味し、粒子の焼結の難易と関係する。すなわち、結晶子径が小さいほど粒子は焼結しやすく、積層セラミックスコンデンサーの焼成時、結晶子径が小さいニッケル粉を電極層として用いた場合、ニッケル層が過焼結により収縮してしまうのである。発明者らは、許容結晶子径を求めべく実験を繰り返した結果、平均粒径が0.1～1.0μmの範囲で粒度分布の幾何標準偏差が2.0以下、かつ平均結晶子径が平均粒径の0.2倍以上であれば、焼成時にデラミネーションやクラックが発生しないことを見出した。ここで、粒度分布の幾何標準偏差は個数基準の粒度分布における50%粒子径(d50)と積算ふるい下84.3%径(d84.3)の比(d84.3/d50)で求められ、平均結晶子径はX線回折ピークの半値巾から求められる。

【0013】なお、ニッケル純度は99.5重量%以上が好ましく、99.5重量%未満では焼成時にデラミネーションやクラックが発生しやすいだけでなく、電極としての特性が低下（比抵抗が大きくなる）する。このような特徴を持つニッケル粉の製造方法としては、塩化ニッケルの気相水素還元法が挙げられる。従来の湿式法は、ニッケル粉の製造温度が低温（＜100℃）であるのに対し、塩化ニッケルの気相水素還元法は、製造温度が高温（1000℃付近）であるため、結晶が大きく成長（微細な1次粒子の集合体でない）することによって焼成時に過焼結が発生しにくい。また、気相水素還元法では、粒形状が球状となり、純度99.5重量%以上のものが得やすい利点もある。上記特徴を持つニッケル粉を効率よく製造するために、反応器を用いて塩化ニッケル蒸気と水素を化学反応させる方法が適している。具体的には、塩化ニッケル蒸気濃度（分圧）を0.05～0.3とし、かつ塩化ニッケル蒸気と水素を1004℃（1277K）～1453℃（1726K）の温度で化学反応させる。

【0014】

*たものである。(1)式を満足する領域ではクラック、デラミネーション発生率が10%以下である。また、タップ密度が(2)式を満たすのが好ましく、この場合のクラック、デラミネーション発生率は5%以下となっている。

【0012】

【実施例】

実施例1

図2に示すような反応器1を用い、蒸発部2のルツボ3に原料の塩化ニッケルを入れ、10リットル/分のアルゴンガス4中に濃度（分圧）が 8.0×10^{-2} なるように加熱、蒸発させた。この原料混合ガスを蒸発部2の下流に位置する1050℃（1323K）に設定した反応部5へ輸送し、反応部5の中央ノズル6から下向きに5リットル/分の割合で供給される水素7と接触・混合させて反応を起こさせた。発生したニッケル粉はガスとともに冷却部9を通過させた後、図示省略した捕集装置で回収した。なお、図中、8は熱電対を示す。

【0015】この生成粉の比表面積は $2.7\text{m}^2/\text{g}$ 、電子顕微鏡観察による平均粒径 $0.25\mu\text{m}$ 、粒度分布のバラツキを示す幾何標準偏差1.4の粒度が揃った微粉末であることが確認された。また、このニッケル粉のX線回折パターンから算出した平均結晶子径は $0.2\mu\text{m}$ であり、平均粒径と比較すると、単結晶あるいは数個の結晶からなる結晶性に優れた多結晶であることが示された。

【0016】酸素含有量0.3重量%を含む以外はほとんど不純物を含まず、純度99.5重量%以上であった。また、タップ密度は $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ であり、平均粒径は $0.25\mu\text{m}$ であることから(1)式を満たしている。

実施例2

実施例1において、塩化ニッケルの蒸気濃度（分圧）が 1.0×10^{-1} 、反応部1070℃（1343K）とした以外は同じ条件でニッケル粉を製造した。

【0017】この生成粉の比表面積は $1.7\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $0.4\mu\text{m}$ 、粒度分布の幾何標準偏差は1.5であり、形状はほぼ完全な球状であった。図3に電子顕微鏡により撮影したニッケル超微粉の粒子構造を示す。なお、純度は99.5重量%であった。また、平均結晶子径は $0.2\mu\text{m}$ であり、単結晶あるいは数個の結晶からなる結晶性に優れた多結晶であることが示された。

【0018】タップ密度は $3.7\text{g}/\text{cm}^3$ であり、平均粒径 $0.4\mu\text{m}$ であることから(1)式を満たしている。

50 実施例3

実施例1において、塩化ニッケルの蒸気濃度（分圧）が 1.0×10^{-1} 、反応部 1100°C (1373K) とした以外は同じ条件でニッケル粉を製造した。

【0019】この生成粉の比表面積は $0.85\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $0.8\mu\text{m}$ 、粒度分布の幾何標準偏差は 1.7であり、形状はほぼ球状であった。また、平均結晶子径は $0.25\mu\text{m}$ であり、純度 99.5重量%であった。タップ密度は $4.6\text{g}/\text{cm}^3$ であり、平均粒径 $0.8\mu\text{m}$ であることから (1) 式を満たしている。

【0020】実施例4

実施例1において、塩化ニッケルの蒸気濃度（分圧）が 2.0×10^{-1} 、反応部 1010°C (1283K) とした以外は同じ条件でニッケル粉を製造した。この生成粉の比表面積は $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $0.6\mu\text{m}$ 、粒度分布の幾何標準偏差は 1.5であり、形状はほぼ完全な球状であった。

【0021】また、平均結晶子径は $0.2\mu\text{m}$ であり、純度は 99.5重量%であった。タップ密度は $4.2\text{g}/\text{cm}^3$ であり、平均粒径 $0.6\mu\text{m}$ であることから (1) 式を満たしている。

実施例5

実施例1において、塩化ニッケルの蒸気濃度（分圧）が 1.2×10^{-1} 、反応部 1020°C (1293K) とした以外は同じ条件でニッケル粉を製造した。

【0022】この生成粉の比表面積は $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $0.45\mu\text{m}$ 、粒度分布の幾何標準偏差は 1.6であり、形状はほぼ球状であった。また、平均結晶子径は $0.15\mu\text{m}$ であり、純度 99.5重量%以上であった。タップ密度は $4.0\text{g}/\text{cm}^3$ であり、平均粒径 $0.45\mu\text{m}$ であることから (1) 式を満たしている。

【0023】実施例6

実施例1において、塩化ニッケルの蒸気濃度（分圧）が 5.0×10^{-1} 、反応部 1015°C (1333K) とした以外は同じ条件でニッケル粉を製造した。この生成粉の比表面積は $3.2\text{m}^2/\text{g}$ 、電子顕微鏡観察による平均粒径 $0.15\mu\text{m}$ 、平均結晶子径 $0.1\mu\text{m}$ であり、純度 99.5重量%の粉末であった。

【0024】タップ密度は $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ であり、平均粒径 $0.15\mu\text{m}$ であることから (1) 式を満たしている。

実施例7

実施例1において、塩化ニッケルの蒸気濃度（分圧）が 2.2×10^{-1} 、反応部 1110°C (1383K) とした以外は同じ条件でニッケル粉を製造した。

【0025】この生成粉の比表面積は $0.75\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ 、粒度分布の幾何標準偏差は 2.1、平均結晶子径は $0.2\mu\text{m}$ であり、純度 99.5重量%以上であった。タップ密度は $5.15\text{g}/\text{cm}^3$ であり、平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ であることから (1) 式を満たしている。

実施例8

実施例1において、塩化ニッケルの蒸気濃度（分圧）が 1.4×10^{-1} 、反応部 1170°C (1433K) とした以外は同じ

条件でニッケル粉を製造した。

【0026】この生成粉の比表面積は $0.75\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $0.9\mu\text{m}$ 、粒度分布の幾何標準偏差は 1.9、平均結晶子径は $0.09\mu\text{m}$ であり、純度 99.5重量%以上であった。タップ密度は $4.9\text{g}/\text{cm}^3$ であり、平均粒径 $0.9\mu\text{m}$ であることから (1) 式を満たしている。

比較例1

実施例1において、塩化ニッケルの蒸気濃度（分圧）が 5.0×10^{-1} 、反応部 950°C (1333K) とした以外は同じ条件でニッケル粉を製造した。

【0027】この生成粉の比表面積は $3.3\text{m}^2/\text{g}$ 、電子顕微鏡観察による平均粒径 $0.15\mu\text{m}$ の立方体、八面体等の晶癖を有する粉末であった。タップ密度は $1.45\text{g}/\text{cm}^3$ であり、平均粒径 $0.15\mu\text{m}$ であることから (1) 式を満たしていない。

比較例2

実施例1において、塩化ニッケルの蒸気濃度（分圧）が 4.0×10^{-1} 、反応部 1110°C (1333K) とした以外は同じ条件でニッケル粉を製造した。

【0028】この生成粉の比表面積は $0.9\text{m}^2/\text{g}$ 、電子顕微鏡観察による平均粒径 $1.1\mu\text{m}$ 、粒度分布の幾何標準偏差は 2.2であり、数 μm の異常成長粒子が混在していた。タップ密度は $5.3\text{g}/\text{cm}^3$ であり、平均粒径 $1.1\mu\text{m}$ であることから (1) 式を満たしている。

【0029】比較例3

硫酸ニッケルを水に溶かしたニッケル濃度 $2.5\text{mol}/\text{l}$ 、pH 9.0の溶液に還元剤として水素化ホウ素ナトリウムを $0.05\text{mol}/\text{l}$ 添加し、得られた沈殿物を真空中で乾燥しニッケル粉末を作製した。この生成粉の比表面積は $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 、電子顕微鏡観察による平均粒径 $0.4\mu\text{m}$ 、ほぼ球状に近い形状を示した。粒度分布の幾何標準偏差は 1.6であり、平均結晶子径は $0.04\mu\text{m}$ であった。

【0030】タップ密度は $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ であり、平均粒径 $0.4\mu\text{m}$ であることから (1) 式を満たしていない。

比較例4

比較例3と同様に湿式法によりニッケル粉を製造した。ニッケル濃度 $3.0\text{mol}/\text{l}$ 、pH 9.0の溶液に還元剤として水素化ホウ素ナトリウムを $0.05\text{mol}/\text{l}$ 添加し、得られた沈殿物を大気中で乾燥しニッケル粉末を作製した。

【0031】この生成粉の比表面積は $3.1\text{m}^2/\text{g}$ 、電子顕微鏡観察による平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ 、ほぼ球状に近い形状を示した。粒度分布の幾何標準偏差は 1.8であり、平均結晶子径は $0.08\mu\text{m}$ 、純度は 97重量%（酸素 1.8重量%）であった。タップ密度は $2.9\text{g}/\text{cm}^3$ であり、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ であることから (1) 式を満たしていない。

【0032】実施例1～8、比較例1～4で得られたそれぞれのニッケル粉のペーストを用いて積層セラミックスコンデンサーを作製し、焼成時のデラミネーションの発生の有無を調べた。ペースト化にはニッケル粉 100重量部に対し、バインダとしてエチルセルロース 2.5重量

10

20

30

40

50

部、溶媒としてテレビネオール10重量部を添加し、3本ロールミルで混練した。このペーストを、誘電体の厚さが約30 μm のグリーンシート上に厚みが4 μm になるように印刷した。電極と誘電体層を交互に30層積み重ねて圧着したのち切断して、乾燥、脱バインダー後、1200°Cの水素-窒素混合ガス中で焼成した。得られた積層コンデンサーの大きさは、縦 3.2×横 2.5×厚さ 0.9mm であ*

った。

【0033】得られた積層コンデンサーのクラックやデラミネーションの有無を30個について調べた結果を表1に示した。

【0034】

【表1】

	平均粒径 (μm)	比表面積 (m^2/g)	粒度分布の 幾何標準偏差 (-)	平均 結晶子径 (μm)	平均結晶子径 /平均粒径 (-)	タップ 密度 (g/cm^3)	(1) 式の 計算値	クラック、 デラミネーション 発生率 ※
実施例 1	0.25	2.7	1.4	0.2	0.80	2.5	2.19	◎
実施例 2	0.4	1.7	1.5	0.2	0.50	3.7	3.00	◎
実施例 3	0.8	0.85	1.7	0.25	0.31	4.6	4.60	◎
実施例 4	0.6	1.0	1.5	0.2	0.33	4.2	3.90	◎
実施例 5	0.45	1.5	1.6	0.15	0.33	4.0	3.24	◎
実施例 6	0.15	3.2	1.5	0.1	0.67	2.0	1.59	◎
実施例 7	1.0	0.75	2.1	0.2	0.20	5.15	5.10	○
実施例 8	0.9	0.75	1.9	0.09	0.10	4.9	4.88	○
比較例 1	0.15	3.3	1.7	0.1	0.67	1.45	1.59	×
比較例 2	1.1	0.9	2.2	0.3	0.27	5.3	5.28	×
比較例 3	0.4	2.0	1.6	0.04	0.10	2.5	3.00	××
比較例 4	0.5	3.1	1.8	0.08	0.16	2.9	3.48	××

※：クラック、デラミネーション発生率

◎：1%以下 ○：1%超え～10% ×：10%超え～50% ××：50%超え

【0035】実施例に示すように、本発明の特性を満足するニッケル粉を用いた場合にはクラックやデラミネーションは見られなかった。一方、比較例では本発明の特性のいずれかが満足しないためにクラックやデラミネーションが発生している。

【0036】

【発明の効果】本発明により、内部電極の薄層化、低抵抗化、ならびに焼成時のデラミネーションやクラックの発生を低下させることが達成できた。

【図面の簡単な説明】

【図1】クラック、デラミネーションの発生率を、タップ密度、平均粒径との関係で示すグラフである。

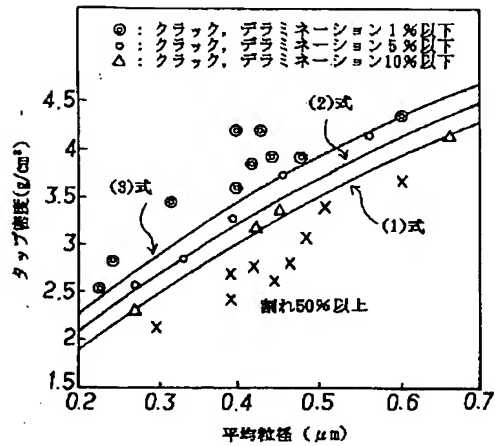
【図2】本発明によるニッケル超微粉を得るのに有利な反応器の概略説明図である。

【図3】本発明のニッケル超微粉の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

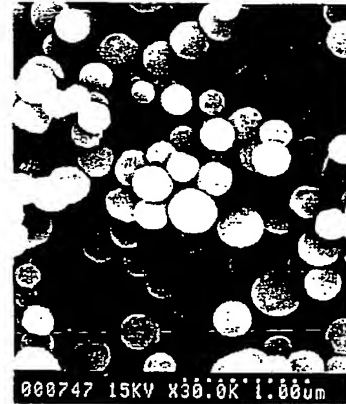
【符号の説明】

- 1 反応器
- 2 蒸発部
- 3 ルツボ
- 5 反応部
- 7 水素
- 9 冷却部

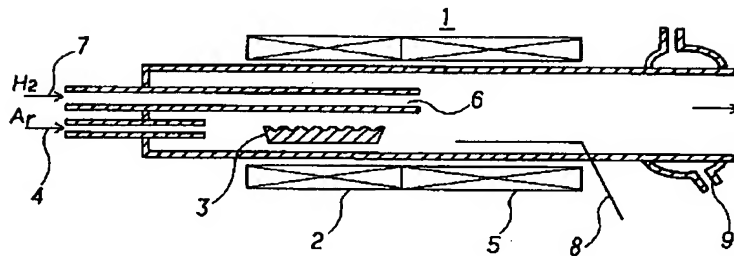
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 大塚 研一
 千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製
 鉄株式会社技術研究所内

(72)発明者 小笠原 修悦
 東京都港区芝公園2丁目4番1号 川鉄鉦
 業株式会社内

(72)発明者 濱田 尚夫
 東京都港区芝公園2丁目4番1号 川鉄鉦
 業株式会社内

Best Available Copy

Best Available Copy